

SÄUREKATALYSIERTE VERDRÄNGUNGSREAKTIONEN AN 1.1-HETEROSUBSTITUIERTEN PHOSPHORINEN.

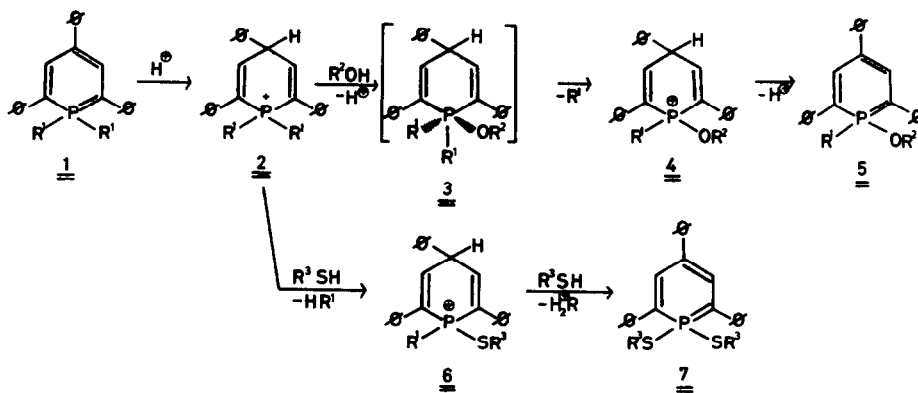
Karl Dimroth, Albert Hettche, Hartmut Kanter und Wolfgang Städe

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität, Marburg/Lahn.

Eine neuartige nucleophile Verdrängung von Amino-, Phosphinsäureester- bzw. -amid-Resten konnten wir bei der Umsetzung von Verbindungen des Typs 1, 8 und 10 [1] mit Alkoholen und Mercaptanen in Gegenwart von Trifluoressigsäure als Katalysator beobachten.

Setzt man 1 mMol 1a ( $R^1 = N(Me)_2$ ) in siedendem trockenem Benzol mit einem Überschuss von 10 mMol Methanol und 2 mMol Trifluoressigsäure um, so entsteht in sehr guter Ausbeute das 1-Methoxy-1-dimethylamino-2.4.6-triphenylphosphorin 5a.

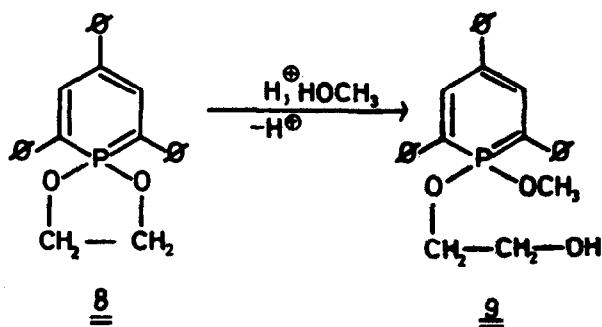
1a reagiert zunächst unter Aufnahme eines Protons am C-2 bzw. C-4 des Phosphorinringes unter Bildung des Kations 2. Dieses wurde durch NMR-spektroskopische Untersuchungen in  $CF_3CO_2H$  bzw.  $CF_3CO_2D$  nachgewiesen. Der nucleophile Ersatz einer  $N(Me)_2$ -Gruppe durch eine  $OCH_3$ -Gruppe erfolgt wahrscheinlich über den bipyramidal-trigonalen Übergangszustand 3 aus der axial-axialen Konfiguration von eintretendem und verlassendem Nucleophil. Abgabe des Protons von 4a an das stärker basische Nucleophil liefert 5a.



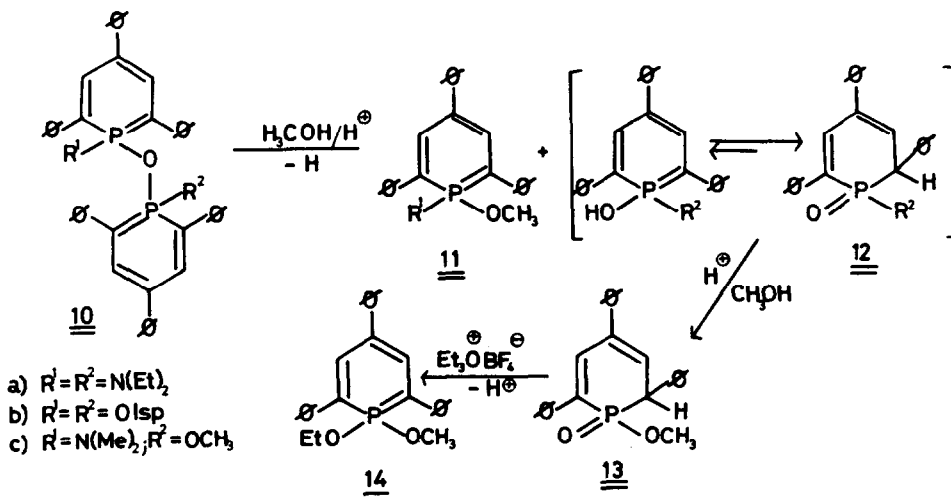
Unter den gegebenen Bedingungen konnten wir keine weitere Substitution der zweiten Dimethylaminogruppe in 5a zum 1.1-Dimethoxy-2.4.6-triphenylphosphorin beobachten. Leichter als 1a reagieren die 1.1-Bis-diphenylamino- und 1.1-Bis-ditolylamino-2.4.6-triphenylphosphorine [2]. Hier lässt sich eine der Diarylaminogruppen in Gegenwart von Trifluoressigsäure schon bei Zimmertemperatur durch einen Alkoxyrest ersetzen.

Setzt man als Nucleophil Methan- bzw. Äthan-thiol ein, so werden unter  $H^+$ -Katalyse beide Aminogruppen verdrängt und man erhält in guten Ausbeuten die bisher unbekanntenen 1.1-Di-alkylthio-2.4.6-triphenylphosphorine 7. Sie sind intensiv gelb und fluoreszieren im Gegensatz zu den 1.1-Dialkoxy- bzw. 1.1-Bis-dialkylamino-2.4.6-triphenylphosphorinen nicht.

1.1-Dialkoxy-2.4.6-triphenylphosphorine sind ebenso wie Verbindungen vom Typ 5 den Verdrängungsreaktionen nicht zugänglich. Jedoch lässt sich das Spiro-1'.3'.2'-dioxaphospholan-2'-1-2.4.6-triphenylphosphorin 8 [3] mit Alkohol/ $H^+$  unter Ringöffnung leicht nucleophil zu 9 substituieren.



Besonderes Interesse bietet die nucleophile Verdrängungsreaktion an Verbindungen vom Typ 10. Aus 10a entsteht mit Methanol/ $H^+$  11a und das Phosphinsäuredimethylamid 12a, das allerdings unter den Reaktionsbedingungen sofort in den Phosphinsäureester übergeführt wird. Dieser lässt sich mit Triäthylxoniumsalzen zu 14 alkylieren.



Analog verläuft die Reaktion ausgehend von 10b zu 11b. Wir konnten unter den Reaktionsbedingungen keine Umesterung der Phosphinsäureester 12b beobachten. Bei Verwendung von 10c als Ausgangsprodukt wird ausschliesslich der Phosphinsäureester verdrängt, man erhält 11c in quantitativer Ausbeute.

| Verb.                                  | Ausb. % | Fp/°C  | $\lambda_{max}/nm^{++}$<br>$\epsilon/10^{-3}$ | $^1H-NMR$ -Daten in $-\delta$ ppm; LM: $d_6$ -Benzol; ext. Standard: TMS $^{+++}$ )   |
|--|---------|--------|---|---|
| <u>5a</u><br>$R^1=N(Me)_2$<br>$R^2=Me$ | 93      | 140    | 417;19,7<br>317;19,7<br>273;16,2              | (d)8 (2H, $H_{3,5}$ ) $J_{P-H}=34$ Hz; (d) 2,86 (3H,POCH) $J_{P-H}=13$ Hz; (d) 2,13 (6H;PNCH) $J_{P-H}=10$ Hz   |
| <u>5b</u><br>$R^1=NHJsp$<br>$R^2=Me$   | 79      | 155-56 | 413;21<br>311;21<br>271;18,8                  | (d)7,96 (2H, $H_{3,5}$ ) $J_{P-H}=34$ Hz; (d)2,9 (3H,POCH) $J_{P-H}=14$ Hz; 2,8(N-H); (m)1,99 (1H,PNCH);(d) 0,2 (6H,PNCH) $J_{H-H}=6$ Hz  |
| <u>5c</u><br>$R^1=N(Et)_2$<br>$R^2=Et$ | 86      | 98-100 | 420;15,8<br>320;16,6<br>273;12,7              | (d)7,92 (2H, $H_{3,5}$ ) $J_{P-H}=34$ Hz; (2 qua.) 3,34 (2H,POCH) $J_{P-H}=8,5$ Hz, $J_{H-H}=7$ Hz; (2 qua.) 2,73 (4H,PNCH) $J_{P-H}=11$ Hz, $J_{H-H}=7,5$ Hz; (t)0,79 (3H,POCCH) $J_{H-H}=7,0$ Hz; (t)0,45 (6H,PNCH) $J_{H-H}=7,5$ Hz; $^31P: \delta = -45$ ppm $^+$ |

| Verb.  | Ausb.<br>% | Fp/°C   | $\lambda$ max/nm <sup>++</sup> )<br>$\epsilon/10^{-3}$ | <sup>1</sup> H-NMR-Daten in $-\delta$ ppm; LM:d <sub>6</sub> -Benzol<br>ext.Standard: TMS <sup>+++</sup> )  |
|--|------------|---------|--|---|
| <u>5d</u><br>R <sup>1</sup> =N(Tol) <sub>2</sub><br>R <sup>2</sup> =Me | 90         | 195     | 411;15,7<br>315;21<br>237;26                           | (d)7,85 (2H,H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> =37 Hz;(d)2,92<br>(3H,POCH) J <sub>P-H</sub> =14 Hz; (s) 1,76<br>(6H,alip.Toly.) <sup>3</sup> <sup>1</sup> P: $\delta$ = -42 ppm <sup>+</sup> )                             |
| <u>7a</u><br>R <sup>3</sup> =Me  | 58         | 146-47  | 432;17,2<br>323;20,5                                   | (d)8,20 (2H,H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> =36 Hz;<br>(d)1,85 (6H,PSCH) J <sub>P-H</sub> =16 Hz  |
| <u>7b</u><br>R <sup>3</sup> =Et  | 40         | 104-05  | 438;11,6<br>328;17,2                                   | (d)8,07 (2H,H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> =36 Hz;(2qua.)<br>2,56 (4H,PSCH) J <sub>P-H</sub> =14 Hz,J <sub>H-H</sub> =7 Hz;<br>(t)0,96 (6H,PSCH) J <sub>H-H</sub> =8 Hz  |
| <u>9</u>   | 51         | -       | -  | (d)7,91 (2H,H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> =37 Hz;<br>(d)3,08 (3H,POCH) J <sub>P-H</sub> =14 Hz;<br>1,35 (OH);3,2-3,7 (O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O)  |
| <u>11a</u>   | 89         | 83-86   | 412;21,6<br>315;22,6<br>268;15,9                       | (d)7,76 (2H,H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> =33 Hz;(d)2,86<br>(3H,POCH) J <sub>P-H</sub> =13 Hz;(2qua.) 2,61<br>(4H,PNCH) J <sub>P-H</sub> =11 Hz,J <sub>H-H</sub> =7 Hz;<br>(t)0,38 (6H,PNCH) J <sub>H-H</sub> =7 Hz   |
| <u>11b</u>   | 86         | 149-50  | 425;20,5<br>310;16,8<br>283;17,8                       | (d)8,00 (2H,H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> =37 Hz;(2sept.)<br>3,98 (1 H,POCH) J <sub>P-H</sub> =8 Hz,J <sub>H-H</sub> =6 Hz;<br>(d)2,94 (3H,POCH) J <sub>P-H</sub> =14 Hz;(d)0,59<br>(6H,POCCH) J <sub>H-H</sub> =6 Hz |
| <u>14</u>  | 38         | 109-110 | 422;21,4<br>310;18,4<br>283;18,8                       | (d)8,0 (2H,H <sub>3,5</sub> ) J <sub>P-H</sub> =37 Hz;(2qua.)<br>3,36 (2H,POCH) J <sub>P-H</sub> =9 Hz,J <sub>H-H</sub> =7 Hz;<br>(d)2,93 J <sub>P-H</sub> =14 Hz;(t)0,57<br>(3H,POCCH) J <sub>H-H</sub> =7 Hz              |

+ ) LM: Benzol;ext.Standard:85% Phosphorsäure; ++ ) LM:Cyclohexan;

+++ ) Multipletts der Phenylprotonen sind nicht aufgeführt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für ihre Unterstützung.

#### Literatur:

- [1] A.Hettche, und K.Dimroth, Tetrahedron Letters (1972)
- [2] K.Dimroth,A.Hettche,W.Städe und F.W.Steuber,Angew.Chem.81,784 (1969)
- [3] W.Städe,Arbeitsbericht: unveröffentlicht.